

# 高温高濃度リン酸用高耐食ニッケル基アモルファス合金に関する研究

著者	三橋 章
号	1777
発行年	1997
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/10584">http://hdl.handle.net/10097/10584</a>

氏 名	三 橋 章
授 与 学 位	博士（工学）
学 位 授 与 年 月 日	平成 9 年 10 月 8 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 59 年 3 月 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻修士課程 修了
学 位 論 文 題 目	高温高濃度リン酸用高耐食ニッケル基アモルファス合金に関する研究
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 橋本 功二 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 井上 明久

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 序 論

リン酸型燃料電池に用いられる高温高濃度リン酸は優れた電解質であるが、一方で金属や難溶性物質に対する強力な溶解作用を有し、高耐食性合金や難溶性塩も溶解する。

本論文では結晶質合金では実現しない均一な構造を有するアモルファス合金の高耐食性に着目し、高温高濃度リン酸中においても優れた耐食性を有する合金を開発するとともに高耐食性アモルファス合金の腐食挙動について検討し、さらに高耐食性アモルファス合金を機器や部品に適用するため、必要な大きさ、面積を持つアモルファス合金を作製することを指向して、高耐食アモルファス合金組成や合金系の特徴に応じた作製法を検討して実用化の可能性と問題点を明らかにすることを目的とする。

このため、高温高濃度リン酸環境において高耐食性を示すアモルファス合金組成を選定するとともに高耐食発現機構を検討した。さらに、スパッタ法および減圧溶射法によるアモルファス合金の作製試験を行なうとともに作製したアモルファス合金層の特性を評価し実用化の基礎データを得た。

### 第 2 章 アモルファス単相となる合金組成範囲

高耐食アモルファス合金組成を選定するにあたり、まずアモルファス単相となる合金組成範囲を検討した。ニッケルをベースに高耐食性能の発現が期待されるバルブメタル、クロム、モリブデン、タングステンおよび半金属を添加した広範囲の組成について単ロールを用いた液体急冷法によって薄帯を製作しアモルファス化の可否を検討した。

X線回折法による回折パターン測定結果から、Ni-Ta 共晶組成を中心とするアモルファス単相形成領域においてタンタルの一部をクロム、モリブデン、ニオブ、ジルコニウムまたはチタンで置き換えた各組成でアモルファス化が可能であった。また、Ni-Cr 共晶組成付近の 2 元系合金ではアモルファス単相は得られず、半金属を添加した Ni-48Cr-12P (at%)でのみアモルファス単相合金を得た。加えて、Ni-Cr-Mo、Ni-Ta-Mo、Ni-Ta-Cr の各系において半金属を添加した合金を含めたアモルファス単相となる合金組成範囲は広いことが明らかになった。さらに、Ni-(半金属)系アモルファス合金に添加できるクロム、モリブデン量は 20at%程度までであるが、タングステン添加では 10at%以上添加すると結晶質を含む合金となることが明らかになった。

### 第3章 アモルファス合金の耐食性評価

高温高濃度リン酸環境におけるアモルファス合金薄帯の耐食性を分極曲線および浸漬試験によって評価した。用いたリン酸条件は温度 433K, 453K および 473K, 濃度 63mass%から 78mass% $P_2O_5$ の範囲である。

最も高耐食を呈したのはNi-(30-50at%)Ta アモルファス合金であり、タンタルの一部をクロムまたはモリブデンで置き換えたアモルファス合金およびNi-38Cr-20Mo-10P(at%)アモルファス合金がNi-Taアモルファス合金に次ぐ高耐食性を示した。

また、タンタル、クロム、モリブデンを単独または複合添加したNi-(半金属)系アモルファス合金は商用高耐食ニッケル基合金ハステロイ C-276, ハステロイ B-2(いずれも商標)に優る耐食性を示した。

さらに、高温高濃度リン酸中における分極試験の結果、タンタル、クロム、モリブデンにはアノード電流を低減する効果があり、またモリブデンおよびタンタルには自然電位を貴にする作用があることが明らかとなった。

### 第4章 高耐食アモルファス合金の表面分析

第3章で得られたアモルファス合金の高耐食性発現機構を解明するため、高温高濃度リン酸中に浸漬後の高耐食アモルファス合金表面をX線光電子分光法を用いて分析した。分析結果からアモルファス合金がいかなる表面状態を持ち耐食性を発揮しているかを明らかにするとともに、この表面分析結果と分極測定などの腐食試験結果を対比することによって高耐食アモルファス合金の腐食、防食のメカニズムを検討した。

Ni-Cr-P アモルファス合金およびNi-Ta-P アモルファス合金では、それぞれ主に $Cr^{3+}$ のリン酸塩および $Ta^{5+}$ のリン酸塩からなる皮膜を形成して不働態化し、これらの皮膜が耐食性を担っている。また、Ni-Mo-P アモルファス合金では皮膜中に $Ni^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ およびリン酸塩を形成する $P^{5+}$ が存在していた。ところが高温高濃度リン酸中の浸漬電位から、リン酸中では表面皮膜中のモリブデンイオンには $Mo^{4+}$ が含まれていたと考えられる。浸漬初期または低電位に分極時にはNi-Mo-P アモルファス合金表面皮膜中には主にモリブデンによって構成される腐食生成物が濃縮し、浸漬時間経過後または高電位分極時には $Ni^{2+}$ ,  $P^{5+}$ が増加する傾向を認めた。

タンタルを含有しない合金の中で最も高い耐食性を示した32Ni-38Cr-20Mo-10P(at%)アモルファス合金は主として $Cr^{3+}$ の水和オキシ水酸化物不働態皮膜を生成するが、浸漬時間の経過とともに皮膜中の $Cr^{3+}$ が減少し $Ni^{2+}$ およびモリブデンイオンが増加する方向に皮膜の構成が変化する。

最も優れた耐食性能を示したNi-Ta アモルファス合金では高温高濃度リン酸の濃度および温度条件によらず皮膜組成は一定であり、いずれも $Ta^{5+}$ が陽イオンの90%以上を占める水和オキシ水酸化物を形成し高耐食性を担っていることが明らかになった。

### 第5章 マグネトロンスパッタ法によるアモルファス合金膜

高温高濃度リン酸中で優れた耐食性を示すアモルファス合金を各種部材へ適用するために、マグネトロンスパッタ法によるアモルファス合金層の形成試験を行った。マグネトロンスパッタ法は真空蒸着法、イオンプレーティング法などと同様金属ガスからアモルファス合金を作製する技術であるが、スパッタ法は固体のターゲットを原料にするため組み混ぜる元素の融点や蒸気圧による制約を受けず、成膜速度が比較的大きいという特徴を有し、金属ガスを使う方法のうち実用化に最も適している。

マグネトロンスパッタ法の適用を検討した合金はNi-Ta, Ni-Ta-Cr, Ni-Ta-Mo の組み合わせから成るアモルファス合金および液体急冷法では10at%のリンを添加して高耐食アモルファス合金を得たNi-Cr-Mo系合金にリンを添加しな

いものである。いずれも第3章において最も優れた耐食性を呈したアモルファス合金のグループを基本組成にしている。

スパッタ法で得られるアモルファス合金の組成範囲は液体急冷法による組成範囲より広範囲であり、液体急冷法でアモルファスが得られなかったNi-Cr-Mo 3元合金についてもスパッタ法ではアモルファスとなることを明らかにした。

また、製作したスパッタ膜は密な構造を有しポーラスな柱状晶は認められず、また耐食性能に関しても473Kに加熱した72mass%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>溶液中で360ks浸漬試験したところ、スパッタ法によって作製したアモルファス合金は同合金系の液体急冷法アモルファス合金と同様の高耐食性を示した。

マグネトロンスパッタ法ではスパッタ膜の欠陥発生を防止するため基板の前処理、ターゲットの高純度合金化の検討が必要であるが、スパッタ膜のつきまわり性が良好なことから小型複雑形状部材への適用が向いていると考えられる。

## 第6章 高圧水アトマイズ粉末を用いた減圧溶射アモルファス合金層

大表面積を有するアモルファス合金を得る方法として本章ではアモルファス合金粉末を結晶化させることなく溶射する技術を検討した。選定した合金組成は高圧水アトマイズ法による溶製に適した、耐火材との反応が少なくかつ液体急冷によるアモルファス形成が容易なNi-15Cr-16P-4BおよびNi-15Mo-19P(at%)である。溶射にはプラズマを熱源にする減圧溶射装置を用いた。減圧容器中において原料粉末をプラズマによって加熱し、マッハ3～4の超音速で基板に衝突・たい積させる減圧溶射法は密な膜の形成に有利であり、耐食用途に適した方法である。

高圧水アトマイズ粉末のうちNi-15Cr-16P-4B(at%)合金では直径53 μm以上の合金粉末が、またNi-15Mo-19P(at%)合金では直径15 μm以下の合金粉末がアモルファス単相となると同時にほぼ球形の形状となる。これら2合金の粉末を条件を制御しながら減圧溶射することにより従来の溶射では得られない密な溶射層を、アモルファス合金粉末の結晶化を進めることなく形成可能であった。作製した溶射層の厚さは600 μm程度である。

減圧溶射法によって作製した2種のアモルファス合金の耐食性を72mass%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、473K溶液中に360ks浸漬後の重量変化によって評価したところ第3章の試験結果を再現する高耐食性を示した。

アモルファス合金粉末を用いた減圧溶射法は他の方法と比較し、多層処理によって厚い被覆層が得られるので機械的な損傷に対しても高信頼性が要求される小型部材への適用が有力であるが、大型化も装置の開発によって可能であると考えられる。

## 第7章 総括

本研究の結果、高温高濃度リン酸という非常に激しい腐食性環境に曝されるリン酸型燃料電池の容器および各種部材に使用可能な高耐食ニッケル基アモルファス合金組成を明らかにするとともにこれらアモルファス合金を実機に適用するため高耐食アモルファス合金を被覆する複数の方法を検討し高耐食アモルファス合金被覆による実用化の道を開くことができた。検討した複数の被覆法にはそれぞれ適した形状・寸法と適用アモルファス合金があり、それぞれの被覆法の特徴を生かす使い方が期待される。

また、これら高耐食ニッケル基アモルファス合金はリン酸型燃料電池以外にもリン酸製造プラント、リン酸化学工業プラント等に高耐食性合金として利用が期待できる。さらに、これらニッケル基アモルファス合金は高温高濃度リン酸と同様に厳しい腐食環境である高温高濃度硫酸中においても非常に優れた腐食性能を示すことから硫酸製造工程等の化学プラントにおいても従来にない高耐食合金として広い利用が期待される。

## 審査結果の要旨

本研究は、腐食性がきわめて激しいリン酸燃料電池用環境に耐える材料として、均一な構造を有するアモルファス合金の高耐食性に着目し、高温濃厚リン酸中で優れた耐食性を備えた合金を開発し、これらのアモルファス合金で実用合金表面を被覆する作製法を検討した内容をまとめたものであって、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景となるリン酸燃料電池用環境における腐食の特徴、高耐食アモルファス合金の開発と作製技術の可能性について述べている。

第2章では、アモルファス耐食合金設計の基礎として、高耐食性が期待できる約90種類のニッケル基合金を液体急冷法によって作製し、アモルファス合金が形成できる組成を検討している。

第3章では、作製したアモルファス合金の腐食試験を高温濃厚リン酸中で行い、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンなどを含む合金が高耐食性を示すことを明らかにし、アモルファスNi-Ta、Ni-Mo-P、Ni-Cr-Mo-P合金など各種高耐食合金を選定している。

第4章では、高温濃厚リン酸中で高耐食性を示す合金について、主としてX線光電子分光法を用いた表面分析によって、高耐食性の原因を検討し、溶液中でタンタル、クロム、モリブデンなどが濃縮した不動態皮膜が形成し、耐食性を担っていることを見いだしている。

第5章では、高耐食アモルファス合金を実機部材に用いるため、マグネトロンスパッタリングによるアモルファス合金被覆法を検討し、作製したNi-Ta合金被覆が、緻密で優れた耐食性を備えていることを明らかにしている。

第6章では、高圧水アトマイズ法で作製したアモルファス合金粉末を用い、減圧溶射法によって金属部材を被覆することを試み、Ni-Cr-P-B、Ni-Mo-P合金など、高いアモルファス形成能を備えた合金は、溶射法を適用しても結晶化することなく、多層処理によって厚い被覆層が得られ、機械的損傷にも耐えるため、高信頼性が要求される部材に応用できることを明らかにしている。

第7章では、本研究で得られた成果を総括している。

以上要するに、本論文は、高温濃厚リン酸という苛酷な腐食性環境に耐える高耐食アモルファス合金を開発し、これらの合金で実用金属材料を被覆する方法を検討した内容をまとめたものであって、材料物性学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。